PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOW. „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE, I POL. TOW. CHEMICZNEGO W WARSZAWIE ORAZ Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

NR. 9. LWÓW, WRZESIEŃ 1925. ROCZNIK IX.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

Inż. MICHAŁ NIKIEL.

NOWY PRZYRZĄD DO OZNACZANIA GĘSTOŚCI GAZÓW.

Oznaczenie względnej gęstości gazów sposobem Bunsena i przyrządy służące do tego celu są ogólnie znane. Jak wiadomo za podstawę do obliczania gęstości gazu służą czasy przepływu równych objętości powietrza i badanego gazu przez mały otworek w cienkiej blaszce, przy jednakowych warunkach ciśnienia zmierzone dokładnie przy pomocy sekundnika.

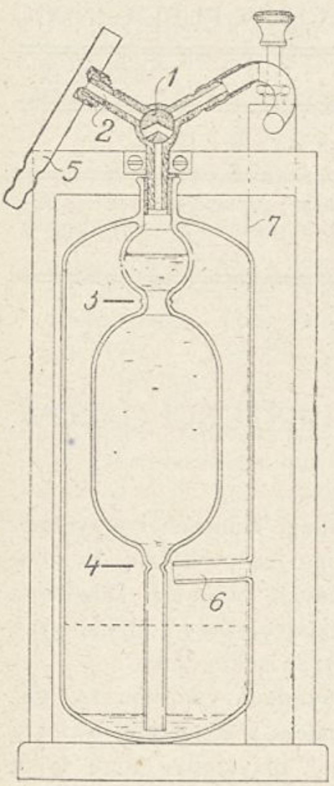
Przy wszystkich dotychczas używanych przyrządach znajduje się gaz przez dłuższy czas przed doświadczeniem w zetknięciu z ściankami i cieczą i ulega nieokreślonym zmianom. Tak zwane „suche“ przyrządy mogą tylko częściowo tym zmianom zapobiedz.

W literaturze znajdujemy jedynie aparaturę Guhlicha[1]), przy której w celu określenia gęstości gaz wpływa przez dyszę do przestrzeni częściowo wypróżnionej. Przez dopływ gazu zwiększa się ciśnienie w tej przestrzeni. Manometr rtęciowy wskazuje wzrost tego ciśnienia i pozwala mierzyć czas między dwoma dokładnie naznaczonymi stanami ciśnienia. Mimo bezsprzecznych zalet nie znalazła aparatura ta szerszego zastosowania, bo nie opracowano dotychczas jej teoretycznych podstaw i nie przekształcono jej na przyrząd przenośny.

[1]) Journal f. Gasbeleuchtung, **1911**, 699.

Praktyczne próby, przeprowadzone zapomocą nieco zmienionych przyrządów naszej rodzimej budowy, dla których inż. Biluchowski i prof. Dr. Kling wprowadzili nazwę „Densoskop“ [1]) wykazały nadzwyczajną zgodność długich szeregów oznaczeń przy ssaniu gazu do aparatu. Przyrządy wydmuchujące gaz nie dały takiej zgodności nawet przy zastosowaniu wszelkich ostrożności.

To zachęciło do opracowania niżej opisanego przyrządu, bardzo poręcznego, dostosowanege do potrzeb naszego przemysłu gazowego. Posiada on wszelkie zalety wyżej wymienionych „Densoskopów“ a ponadto pozwala na szybsze przeprowadzenie doświadczeń, ponieważ nie wymaga żadnego przepłukiwania przy zmianie gazu i celuje większą dokładnością, bo pochłanianie lub wydzielanie gazu przez ciecz i zjawiska absorbcji na ściankach nie zdążą zmienić wyniku doświadczenia.



Ryc. 1.

Rycina 1 przedstawia przekrój tego nowego przyrządu.

Przed każdem doświadczeniem podnosimy ciecz przez odpowiednie nastawienie kurka 1 zapomocą pompki 7 tak, że poziom cieczy znajduje się w kulce nad górnem zwężeniem wewnętrznego naczynia. Jeżeli teraz kurek przestawimy na dyszę 2, to poziom ten powoli opada, przechodząc przez znak 3 na górnem zwężeniu, a następnie przez znak 4 dolnego zwężenia. Powietrze potrzebne do doświadczenia czerpiemy wprost z otoczenia, gaz natomiast przeprowadzamy w wolnym strumieniu przed dyszą zapomocą specjalnej na dyszę nasadzonej rurki 5. Zamiast pompki może służyć do podnoszenia cieczy wąż gumowy, który pozwala przez otwór 6 wdmuchiwać powietrze do zewnętrznej przestrzeni naczynia szklanego.

Mechaniczne zanieczyszczenia otworu w blaszce dyszy dają się łatwo usunąć, jeżeli się połączy dyszę wprost z pompką i przessie nieco powietrza gwałtownie przez dyszę. Zaś przy aparatach bez pompki nastawia się do tego celu kurek jak przy doświadczeniu, zwiększając znacznie ciśnienie na krótki czas przez silne dmuchnięcie, lub zmiejszając je przez silne ssanie.

Jeżeli oznaczymy czas potrzebny do przejścia poziomu cieczy przez znaki na zwężeniach wewnętrznego naczynia przy doświadczeniu z powietrzem

[1]) „Metan“ **1917,** 13. „Przemysł Chemiczny“ **1922,** 37. „Przegląd Gazowniczy“ **1921,** 119

literą .... P, ... a przy doświadczeniu z gazem literą ...... G, ... to otrzymujemy gęstość s gazu w stosunku do powietrza z wzoru:

$$s = \left(\frac{G}{P}\right)^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Przeprowadzone próby wykazały, że różnica między temperaturą gazu i powietrza niema na wynik żadnego wpływu, ponieważ temperatura gazu zdąży się praktycznie zrównać w przewodzie gumowym i przed dyszą z temperaturą powietrza. Natomiast wpływ pary wodnej, która się zawsze w powietrzu i w gazie znajduje, jest dość znaczny.

Powietrze jest zazwyczaj parą wodną do połowy nasycone gaz natomiast mamy w naszym przemyśle gazowym prawie zawsze parą wodną całkowicie nasycony. Przy takich warunkach otrzymujemy gęstość suchego gazu względem suchego powietrza .... s_0 ze wzoru:

$$s_o = s - 0{,}0008\, t_g \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2),$$

jeżeli temperztura t_g gazu w rurociągu jest niższą od temperatury powietrza (zazwyczaj w lecie), zaś ze wzoru:

$$s_o = s - 0{,}001\, t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3),$$

jeżeli temperatura t powietrza jest niższą od temperatury gazu w rurociągu (zazwyczaj w zimie).

Przykład I:

Z doświadczenia otrzymaliśmy:

$P = 63{,}8$ sek, $G = 54{,}2$ sek, $t_g = 14{,}5°C$, temperatura gazu w rurociągu t_g niższa od temperatury powietrza.

Według wzoru (1):

$$s = \left(\frac{54{,}2}{63{,}8}\right)^2 = 0{,}723$$

Według wzoru (2):

$$s_o = 0{,}723 - 0{,}0008 \times 14{,}5 = 0{,}711.$$

Przykład II:

Z doświadczeń otrzymaliśmy:

$P = 63{,}4$ sek, $G = 54{,}5$ sek, $t = 8°C$, temperatura powietrza t niższa od temperatury gazu w rurociągu.

Według wzorów (1) i (3):

$$s = \left(\frac{54{,}5}{63{,}4}\right)^2 = 0{,}740,$$

$$s_o = 0{,}740 - 0{,}001 \times 8 = 0{,}732.$$

Wyniki otrzymane ze wzorów (2) i (3) dla gęstości suchego gazu w stosunku do suchego powietrza są dostatecznie dokładne dla zwykłych celów praktycznych w granicach temperatur + 5° do + 30°C.

Dokładniejsze wartości dla s_o otrzymujemy ze wzorów:

$$s_o = s - 0{,}00086\, w_g \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2a) \text{ i}$$

$$s_o = s - 0{,}000255\, s + 0{,}00086\, w \quad . \; . \quad (3a),$$

w których oznacza:

w_g . . . . prężność nasyconej pary wodnej przy temperaturze t_g w rurociągu,

w . . . . prężność nasyconej pary wodnej przy temperaturze t w powietrzu.

Proste, jednak żmudne i rozciągłe rozumowania i rachunki prowadzą do ogólnie ważnego równania:

$$\frac{273 + t}{273 + t_g} \cdot \frac{B - \sigma_g}{B - \sigma} \cdot \left(\frac{G}{P}\right)^2 = \frac{s_o + 0{,}622 \frac{\sigma_g}{B - \sigma_g}}{1 + 0{,}622 \frac{\sigma}{B - \sigma}} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (4),$$

w którem oznacza jak wyżej:

s_o . . . . gęstość suchego gazu względem suchego powietrza,

G . . . . czas dla wpływu gazu,

P . . . . „ „ „ powietrza,

a ponadto:

t . . . . temperaturę powietrza bezpośrednio przed dyszą,

t_g . . . . temperaturę gazu bezpośrednio przed dyszą,

B . . . . ciśnienie barometryczne podczas doświadczenia,

σ . . . . prężność pary wodnej w powietrzu,

σ_g . . . . „ „ „ w gazie.

Jak już wspomniałem wyżej, wykazały przeprowadzone badania, że nawet bardzo znaczne różnice między temperaturą gazu i powietrza (dochodzące przy stwierdzeniu tego faktu do 100°C) nie powodują spostrzegalnej różnicy między t i t_g, więc praktycznie jest zawsze $t = t_g$.

Pomiary prężności σ i σ_g pary wodnej w powietrzu i gazie przy pomocy znanych hygrometrów są zbyt uciążliwe. Bardzo prosty i łatwy wybieg uwalnia nas jednak od tych pomiarów. Mianowicie, jeżeli przeprowadzimy zarówno powietrze jak i gaz przez wodę o znanej temperaturze t_w, nieco niższej od temperatury powietrza, to przy doświadczeniu równa się prężność pary wodnej w powietrzu i gazie prężności w wody o temperaturze t_w, czyli: $\sigma = \sigma_g = w$.

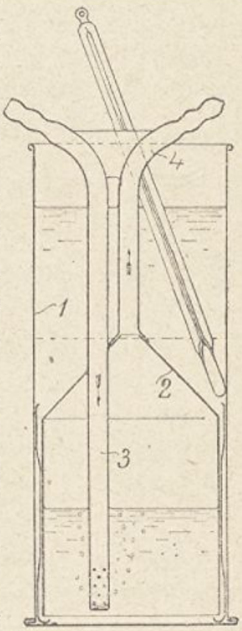
Z równania (4) otrzymujemy teraz:

$$s = \left(\frac{G}{P}\right)^2 = \frac{s_o + 0{,}622 \frac{w}{B - w}}{1 + 0{,}622 \frac{w}{B - w}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5),$$

albo

$$s_o = s + 0{,}622 \frac{w}{B - w} (s - 1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6).$$

Do nawilżenia powietrza i sprowadzenia zawartości pary wodnej w gazach do ściśle określonej prężności, służy bardzo prosty i mały przyrząd z blachy, uwidoczniony na rycinie 2. Do cylindrowego naczynia 1 wstawiony jest dzwon 2 z rurką 3 dla dopływu i rurką 4 dla odpływu gazu. Do naczynia 1 wlewamy tyle wody, że nakrywa prawie całkiem dzwon. Woda wypełnia zatem też całkowicie wewnętrzną przestrzeń dzwonu. Jeżeli teraz wtłaczamy przy pomocy pompki balonikowej powietrze do rurki 3, to dostaje się ono przez otworki na końcu rurki w małych bańkach pod dzwon i zbiera się tam, wypychając wodę do zewnętrznego naczynia. Przez rurkę 4 dostaje się następnie do przewodu gumowego, który z powodu silnego zwężenia u wylotu rurki 4 przepływa wolnym strumieniem i stąd przypływa przed dyszę densoskopu. Następnie przeprowadzamy gaz przez ten przyrząd. Termometr w odpowiednich uchwytach pokazuje temperaturę wody.



Ryc. 2.

Bardzo ciekawe i poniekąd bardzo potrzebne zastosowanie mogą znaleźć opisane tu przyrządy do łatwego i szybkiego wypośrodkowania prężności pary wodnej w gazach.

Jeżeli G... oznacza czas dla przepływu gazu do densoskopu przeprowadzonego przez wodę o znanej temperaturze t_w a zatem o znanej prężności w,, zaś G_σ czas dla gazu, w którym mamy oznaczyć prężność pary wodnej σ to otrzymujemy z równania (4):

$$\frac{B-\sigma}{B-w}\cdot\left(\frac{G_\sigma}{G_w}\right)^2=\frac{s_o+0{,}622\dfrac{\sigma}{B-\sigma}}{s_o+0{,}622\dfrac{w}{B-w}} \quad \ldots\ldots\ (7)$$

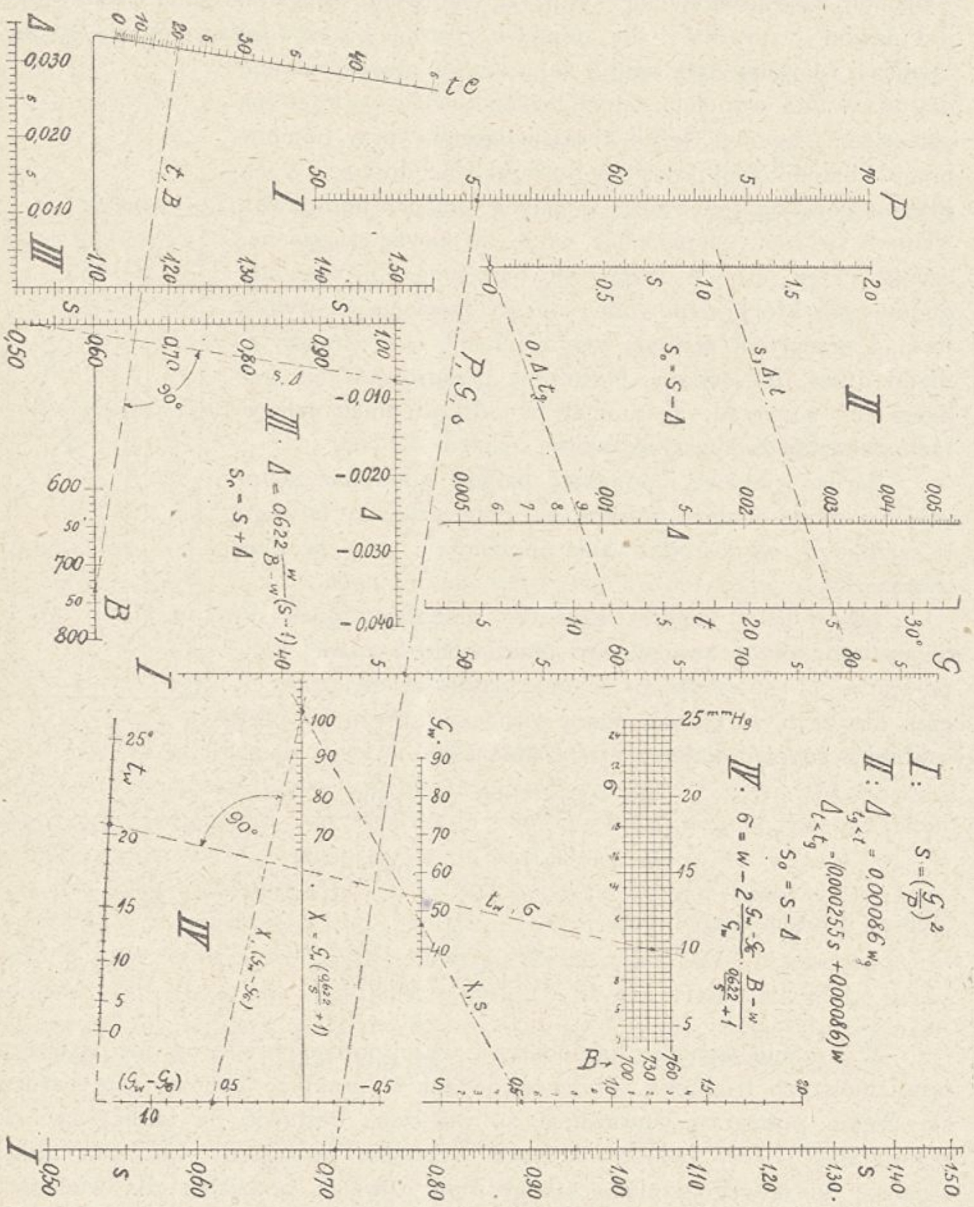
albo w dobrem przybliżeniu:

$$\sigma=w-2\frac{G_w-G_\sigma}{G_w}\cdot\frac{B-w}{\dfrac{0{,}622}{s}+1} \quad \ldots\ldots\ (8)$$

Wyliczanie wyników na podstawie wyżej podanych wzorów nie nastręcza poważniejszych trudności. Ponieważ jednak w praktyce obliczenia te bardzo się często powtarzają, uważałem za wskazane zestawić na tablicy ryc. 3. nomogramy[1]) przy pomocy których wszystkie powyższe obliczenia redukują się do łatwego i niemęczącego odczytywania podziałek dla wielkości bezpośrednio z doświadczeń otrzymanych. Dokładność tych odczytów do-

[1]) Teorje układania nomogramów zaczerpnąłem z książki F. Hülle, Die Grundzüge der Werkzeugmaschinen i z publikacji Dr. Ing. F. Kann'a, „Eisenbeton-Nomogramme ohne logaritmische Teilungen" w Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure" **1925**, 851.

równuje dokładności odczytów przy doświadczeniach. (Na sekundniku, termometrze i barometrze odczytujemy również podziałki!)



Ryc. 3.

Przy używaniu „Nomogramów“ posiłkujemy się jedną linją prostą, lub dwoma względem siebie prostopadłemi linjami nakreślonemi na przezroczystej

kalce lub płytce z celluloidu. Ażeby ułatwić orjentację i uwidocznić przynależność poszczególnych podziałek, są te pomocnicze linje w każdym nomogramie dla jednego z niżej przytoczonych przykładów wkreskowane.

Przykład III:

Z doświadczenia otrzymaliśmy:

$$P = 55{,}2 \text{ sek.}, \; G = 46{,}5 \text{ sek.}$$

Linja prosta przechodząca przez punkt 55,2 na podziałce I P i przez punkt 46,5 na podziałce I G przecina podziałkę I s w punkcie 0,710,

zatem $$s = 0{,}710.$$

(Nomogram I P, G, s dla wzoru [1]; s jest funkcją P i G).

Przykład IV:

Z doświadczenia otrzymaliśmy:

$$P = 64{,}0 \text{ sek.}, \; G = 58{,}2 \text{ sek.}, \; t_g = 12^\circ \text{ C}.$$

Temperatura t_g gazu w rurociągu niższa od temperatury powietrza.

Jak w przykładzie III otrzymujemy

$$s = 0{,}828.$$

Linja prosta przechodząca przez punkt 0 podziałki II s i punkt 12,0 podziałki II t przecina przedziałkę II Δ w punkcie $\Delta = 0{,}009$;

zatem $$s_o = 0{,}828 - 0{,}009 = 0{,}819.$$

(Według wzoru 2a; punkt 0 i podziałki II Δ, II t składają się na nomogram dla wyrazu $\Delta = 0{,}00086\, w_g$; Δ jest jako funkcja prężności wody przy temperaturze t_g funkcją tej temperatury).

Przykład V:

Z doświadczenia otrzymaliśmy:

$$P = 64{,}2 \text{ sek.}, \; G = 65{,}8 \text{ sek.}$$

Przewodem gazowym jest w tym wypadku kanał dymowy paleniska gazu ziemnego i posiada temperaturę wyższą od temperatury powietrza $t = 25^\circ$ C.

Jak w przykładzie III:

$$s = 1{,}052.$$

Linja prosta przechodząca przez punkty $s = 1{,}052$ i $t = 25{,}0$ podziałek II s i II t przecina podziałkę II Δ w punkcie $\Delta = 0{,}027$;

zatem $$s_o = 1{,}052 - 0{,}027 = 1{,}025.$$

(Według wzoru 3a; poprawka $\Delta t < t_g$ jest funkcją s i t).

Przykład VI:

Pomiar przy temperaturze powietrza $t = 6^\circ$ C dał dla gazu ziemnego przepływającego przez rurę zakopaną w ziemi ($t_g > t$):

$$P = 64{,}0 \text{ sek.}, \; G = 52{,}8 \text{ sek.}$$

Więc $$s = 0{,}681, \; s_o = 0{,}681 - 0{,}007 = 0{,}674.$$

Przykład VII:

Przy użyciu płóczki według ryc. 2. otrzymaliśmy:

dla powietrza . . . . $P = 64{,}2$,

dla gazu . . . . $G = 46{,}3$,

temperatura wody w płóczce . . . . . $t_w = 20{,}6$,

ciśnienie barometryczne . . . . $B = 735$.

Jak wyżej otrzymujemy na podziałkach I:

$$s = 0{,}520.$$

Jeżeli położymy jeden promień krzyża na podziałkę III B w punkcie $B = 735$ i na podziałkę III t w punkcie $t = 20{,}6$, a drugi promień nasuniemy na punkt $s = 0{,}520$ podziałki III s, to przecina on podziałkę III Δ w punkcie $\Delta = -0{,}0075$,

zatem $$s_o = 0{,}520 - 0{,}008 = 0{,}512.$$

(Według wzoru [6]; poprawka Δ jest funkcją B, t, s).

Przykład VIII:

Czas dla gazu w przykładzie VI wprost z rury wynosił = 45,7 sek., zatem $$G_\sigma = 45{,}7.$$

Reszta danych jak w przykładzie VIII, więc:

$$G_w = 45{,}3,\ t_w = 20{,}6,\ B - 735,\ s = 0{,}520.$$

$$(G_w - G_\sigma) = 46{,}3 - 45{,}7 = 0{,}6.$$

Prężność pary wodnej σ w gazie wyznaczamy na nomogramie IV: Prosta przez punkt 0,52 podziałki s i punkt 46,3 podziałki G_w przecina oś X w punkcie 102. Na ten punkt i na punkt + 0,6 podziałki $(G^w - G)$ kładziemy jedno ramię krzyża a drugie nasuwamy na punkt 20,6 podziałki t i odczytujemy na linji $B = 735$ (między 730 i 740):

$$\sigma = 10{,}0\ mm\ Hg.$$

Przykład IX:

Czas dla powietrza w przykładzie VII wprost z otoczenia wynosił 63,8 sek. Zatem $$G_\sigma = 63{,}8,\ G_w = 64{,}2,\ (G_w - G_\sigma) = 0{,}4.$$

$$s = 1,\ t_w = 20{,}6,\ B = 735.$$

Na osi X otrzymujemy punkt 104, a krzyż położony na ten punkt, na $(G_w - G_\sigma) = 0{,}4$ i $t_w = 20{,}6$ przechodzi na linji $B = 735$ przez:

$$\sigma = 12{,}5\ mm\ Hg.$$

Otrzymane wartości dla σ zgadzają się bardzo dobrze z prężnościami pary wodnej w powietrzu lub w gazach, innemi drogami wypośrodkowanemi i są zarazem dowodem na zgodność podanego pod [4] równania.

Fabrykacją i dostarczaniem wyżej opisanych przyrządów zajęła się firma: Jan Bujak, Fabryka przyrządów mierniczych, Ska Akc. we Lwowie, ul. Sadownicka 31.

SYNTETYCZNY METANOL Z METANU.

Pan Dr. J. H. Frydlender, chemik polski, pracujący na terenie paryskim podaje w numerach 13 i 14 znanego dwutygodnika „La Revue des Produits Chemiques" z b. r. bardzo ciekawy referat z racji odczytu, jaki wygłosił p. M. Patart, Inspecteur général des Poudres. Tematem jest syteza metanolu.

Pan Patart posiada patent z r. 1921 chroniący metodę, podług której metanol otrzymuje się z gazu wodnego. To zagadnienie otwarte już przed 20 laty przez Sabatiera i Senderensa dopiero w ostatnich czasach doczekało się rozwiązania praktycznego. W Niemczech Badische Anilin- und Sodafabrik [1]) produkuje dziennie 10 — 20 *t* metanolu syntetycznego w swojej fabryce w Merseburgu.

Rozwiódłszy się nad doniosłością i wielkiemi przyszłemi możliwościami stosowania metanolu, autor referatu zwraca się do szczególnie ciekawego problemu otrzymywania alkoholu metylowego nie z gazu wodnego lecz z metanu.

Już w r. 1958 Marceli Berthelot wskazał drogę, wiodącą do tego celu, podając równania na chlorowanie metanu z uzyskaniem chlorku metylu i na zmydlanie chlorku metylowego na kwas solny i alkohol metylowy.

Że technicznie mogłaby ta metoda mieć wielkie znaczenie, to wynika z obliczenia ilości metanu, jaka stoi do dyspozycji chociażby w gazach koksownianych. Autor przeprowadza takie obliczenie dla rynku francuskiego. Roczna produkcja koksu (1913) wynosiła tam 4 000 000 *t*. Na 1 *t* węgla t. j. na 800 *kg* koksu liczyć można 300 m^3 gazu, ogółem więc 1 500 000 000 m^3 gazu z koksowni Po spaleniu 60% pod retortami, pozostaje dla przeróbki chemicznej 40%, czyli 600 000 000 m^3, w czem przynajmniej 20% t. j. 120 000 000 m^3 metanu. Ogromna ta ilość może być zmobilizowaną tem łatwiej, że metody syntezy amonjaku (Haber-Bosch, Claude, Casale, Fauser) i hydrogenacji ciśnieniowej węgla (Bergius), potrzebujące wielkich ilości wodoru, sięgnąć muszą do gazu koksownianego, który zawiera 50 — 60% wodoru, zaś metoda Claude'a otrzymywania wodoru z gazu koksownianego przez wymrożenie gazów towarzyszących daje w osobnej frakcji gazów skroplonych prawie gotowy czysty metan. Gdyby się poddało przeróbce całą tę ilość, otrzymałoby się, licząc na 80% wydatek 137 600 *t* alkoholu metylowego, przyczem nie należy zapominać, że w razie potrzeby 60% gazu koksownianego spalane dotychczas pod retortami, dałyby się zapewne zastąpić przez pył węglowy i mogłyby być użyte do przeróbki chemicznej. Coprawda zapotrzebowanie na metan zgłasza także i metoda Burgeois-Olivier, rozkładająca metan na acetylen kondensowany później na płynne węglowodory podobne do nafty. Natomiast posiadamy potężne źródła metanu w gazach ziemnych, które zawierają go zwykle około 90%, a są do dyspozycji w ogromnych ilościach, przewyższających wielokrotnie cyfry dla gazu koksownianego, niestety przeważnie w okolicach odległych od środowisk przemysłu chemicznego. Wobec tej wielkiej ilości materjału wyjściowego szuka p. Patart zużycia dla alkoholu metylowego

[1]) Patenty B. A. S. F. ogłosił niedawno oficjalny ilustrowany dziennik angielskiego Urzędu Patentowego pod numerami 228 959, 229 714, 229 715 i 231 285.

Dyskusja o pierwszeństwo toczyła się w Chem. Trade Journ. z 5, 19 i 26 czerwca b. r. Patent Patart przełamał w każdym razie monopolowe stanowisko B. A. S. F. w tej sprawie.

i znajduje ją poza dotychczasowemi, głównie w użyciu go jako pędziwa motorowego. W motorze metanol zachowuje się dobrze i nie daje sadzy [1]). Po przeróbce na formaldehyd znajdzie on zbyt w przemyśle żywic syntetycznych (nadmiar fenoli w pramazi), przyczem ważnem jest, że metanol syntetyczny wolny jest od acetonu. Wreszcie przy obniżeniu ceny, alkohol metylowy mógłby konkurować i w innych działach przemysłu, które dziś używają drogiego alkoholu etylowego. Nic dziwnego więc, że nietylko w Niemczech i we Francji usiłuje się rozwiązać problem tak obiecujący, ale i w Ameryce idzie w tym kierunku praca nawet czynników urzędowych [2]), tembardziej, że otwierałaby się tutaj jeszcze poważna dziedzina zużycia chloru. Wskutek tych usiłowań syntetyczny metanol znajduje się w handlu już i w Ameryce północnej.

Zagadnienie samo można podzielić podług obu równań Berthelota na dwa zadania. Pierwsze to problem chlorowania metanu na chlorek metylu.

Chlorowanie chlorem nie przebiega tak gładko, jakby to było pożądanem; dotąd nie dało się ono przeprowadzić ilościowo; obok chlorku metylu powstają i dalsze produkty chlorowania: chlorek metylenu, chloroform i czworochlorek węgla. Zresztą reakcja ta wymaga bodźca zewnętrznego i przebiega pod wpływem światła, ciepła, lub wyładowań elektrycznych, a to w obecności katalizatorów lub bez nich.

Metody termiczne.

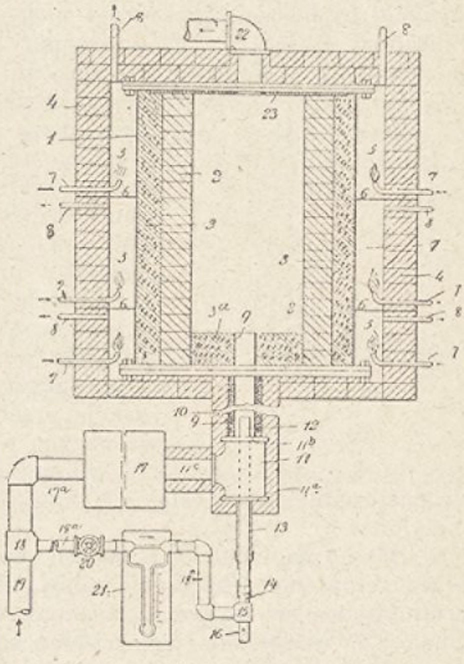
Metoda B. S. Lacy [3]) pracuje z wielkim nadmiarem metanu, co pozwala otrzymać maksymum chlorku metylu i uniknąć zbyt nagłego przebiegu reakcji lub zapalenia się chloru w metanie. 10 objęt. CH_4 miesza się z 1 obj. Cl_2 tuż przed wejściem do ogrzanej na 400 C° komory reakcyjnej, porcelanowej, glinianej, lub najlepiej kwarcowej. Metale nietylko ulegają chlorowi, lecz katalizują też rozkład termiczny metanu z wydzieleniem węgla. Po kilku sekundach gazy uchodzą z komory i składają się przedewszystkiem z chlorku metylu i chlorowodu z małą tylko zawartością wyższych produktów chlorowania. Wynalazca jednak bliższych danych nie podaje. Chlorowodór zabiera się wodą, chlorek metylu czyści się, stosując różne ciśnienia i przy niskich temperaturach, np. w—120° *C* przy zwykłem ciśnieniu, przyczem chlorek metylu się zestala, lub w—80° *C* przy ciśnieniu 150 funtów na cal², albo przy— 30 C° pod ciśnieniem 1500 funtów na cal², co daje chlorek metylu ciekły, który można przechowywać we flaszkach stalowych, bo ciśnienie jego przy 20° *C* nie przekracza 5-ciu atmosfer.

W późniejszym patencie angielskim Lacy porzucił zasadę stosowania wyłącznie materjałów wytrzymałych na chlor, szczególnie z powodu trudności w uszczelnieniu. Na rysunku (1) widzimy piec metalowy *1* wyłożony wyprawą *2* z krzemionki lub innego trwałego na chlor materjału, zbudowaną z cegiełek, lub tworzącą jednolitą rurę; przestrzeń *3* i dno *3a* wypełniono miałem krzemionki. Palniki *7* chronią piec od strat ciepła przez promieniowanie. Gazy wchodzą przez otwór *9*, a wychodzą przez otwór *22*; przez *19* wchodzi metan, przez *16* chlor. Przewód metanu się rozgałęzia; część idzie przez regulator i miesza się z chlorem, druga część idzie przez przegrzewacz i łączy się z zimną mieszaniną tuż przed piecem. Reakcja przy 4—6 obj. metanu na

[1]) Bureau of Mines Bulls 23 i 43. J. Soc. Chem. Ind. 27, 779 (1908).
[2]) Bureau of Mines Teckn. Paper 255 (1921).
[3]) U. S. P. 1 111 842 (1914) i Eng. P. 16 914 (1914), 101 708 (1916).

1 obj. chloru jest egzotermiczna przy 15 obj. metanu, które stosuje Lacy dla podwyższenia wydatku chlorku metylu trzeba już grzać, co osiąga się przez przegrzanie części metanu na 300—500° *C*. Reszta mieszaniny dochodzi do tej temperatury w piecu kosztem ciepła reakcji.

Metoda Holzverkohlungsindustrie A.-G. [1]) polega na rozcieńczaniu mieszaniny reakcyjnej gazów parą wodną przegrzaną, trzymając się w granicach temperatur od 300—400° *C*, a w każdym razie poniżej 650° *C*, aby uniknąć rozkładu wody. W ten sposób można łatwo regulować temperaturę i nie potrzeba się obawiać wybuchów bez stosowania nadmiaru metanu, (co ułatwia rozdział produktów reakcji) i bez obawy o zmydlenie się chlorometanów mimo wysokiej temperatury. Normalnie stosuje się 2—3 razy tyle pary co chloru, lecz można nieraz obejść się znacznie mniejszemi ilościami.

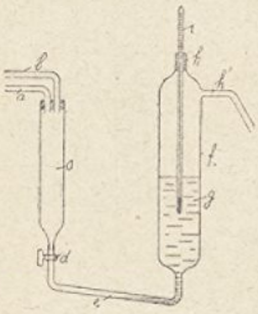


Ryc. 1.

W kwarcowej rurze, wypełnionej kawałkami ogniotrwałej cegły, reakcja przebiega spokojnie, bez wybuchów i bez wydzielania sadzy w temperaturze np. 400—500° *C*. To chlorowanie odbywać się może także z użyciem katalizatorów $FeCl_3$, $Cu\,Cl_2$, $Ca\,Cl_2$, $Mg\,Cl_2$ tak jak są, lub osadzonych na obojętnych podkładach. Wynalazca podaje trzy przykłady: w pierwszym mieszanina 25 *l* metanu, *ca* 38 *l* chloru i 100 *gr* pary przepływa w ciągu godziny przez rury i daje produkty, w których odnajdujemy: chloru 53% w chlorowodorze, 8% w chlorku metylu, 13% w chlorku metylenu, 20% w chloroformie i 5% w czworochlorku węgla. Przykład drugi: przez rury przechodzi w ciągu godziny 37 *l* metanu, 37 *l* chloru wraz z 100 *gr* pary. Chlor rozdziela się na produkty tak: 52% dały chlorowodór, 12% chlorek metylu, 21% chlorek metylenu, 14% chloroform, a 1% czworochlorek węgla. W trzecim przykładzie 41 *l* metanu, 20 *l* chloru i 70 *gr* wody dają, przeszedłszy w ciągu godziny przez rurę reakcyjną, produkty zawierające takie ilości pierwotnego chloru: 51% zawiera chlorowodór, 26% chlorek metylu, 20% chlorek metylenu, 1% chloroform, 0% czworochlorek węgla. Procentu zużytego metanu patent nie podaje, można go jednak wyliczyć. I tak dla trzeciego przykładu wykazuje się, że ogółem w reakcję weszło 36% doprowadzonego metanu, z czego znów 70%, czyli 25,3% pierwotnej ilości dało chlorek metylu. W każdym razie widać, że i tutaj wydatek chlorku metylu wzrasta wraz z nadmiarem metanu dodanego.

[1]) D. R. P. 378 137 (1920).

Drugi patent tejże Holzverkohlungs-Industrie A.-G.[1]) osięga lepszy wydatek chlorku metylu i lepsze wyzyskanie metanu przez unikanie lokalnych przegrzewań, które powodują powstawanie wyższych produktów chlorowania. Mieszaninę chloru z metanem przepuszcza się przez komorę reakcyjną, napełnioną cieczą o punkcie wrzenia wyższym, aniżeli temperatura reakcji. Do tej roli ciał doprowadzających ciepło, używa się przeważnie stopionych soli, np. kwaśnego siarczanu potasu, chlorku cynku lub mieszanin chlorków alkalji i chlorków ziem alkalicznych o odpowiednio dobranym punkcie topliwości. Niektóre z nich są równocześnie katalizotorami. Inne katalizatory można dodać do stopu. Rysunek 2 wyjaśnia ten sposób „Gazy mieszają się w komorze *c* i działają na siebie w naczyniu *g* ze stopem np. kwaśnego siarczanu sodu o temperaturze 300—350° *C*, która może być niższa w obecności katalizatorów, a którą można śledzić na termometrze. W *c* i *g* można umieścić wypełnienie obojętne dla lepszego mieszania względnie dłuższego przebywania w przestrzeni reakcyjnej. Temperaturę reguluje się przez zmianę prędkości przepływu mieszaniny gazów, przez nadanie ścianie naczynia *g* kształtu falistego, wreszcie przez zewnętrzne grzanie lub chłodzenie. Przy tej metodzie podług wynalazcy można chlor i metan doprowadzać w stosunku ich cząsteczek, a mimo to reakcja przebiega spokojnie bez wybuchów i z zadawalającym wynikiem. Np. mieszanina i cz. chloru i 2 cz. metanu grzana do 320° w łaźni stopionego dwusiarczanu potasu daje 50% i więcej teoretecznego wydatku chlorku metylu.



Ryc. 2.

Metoda G. O. Curme[2]) otrzymuje metan czysty z gazów ziemnych[3]) przez skroplenie. Po domieszaniu 5—30% chloru, zależnie od tego, jakie produkty ma sią otrzymać, idzie on do komory wypełnionej węglem czynnym Chaney'a. Warunkiem jest zupełna suchość gazów i katalizatora, aby módz prowadzić reakcje w naczyniach żelaznych lub stalowych. Chlorometany i chlorowodór oddziela się od metanu przez chłodzenie i frakcjonowane skraplanie pod ciśnieniem i rozdziela przez destylację frakcjonowaną. Suchy chlorowodór można sprzedawać we flaszkach stalowych. Metan wraca do obiegu. Mamy więc tutaj przeciwieństwo do pierwszego patentu Holzverkohlungs-Industrie A.-G., która dodaje pary do gazów przerabianych. Mc Kee i Burke[4]) twierdzą, że właśnie metoda Curme rozwiązała w Stanach Zjednoczonych problem chlorowania metanu na chlorek metylowy.

Metoda Farbwerke Meister, Lucius u. Brünning[5]) do chlorowania i bromowania metanu stosuje również zasadę dawania metanu w nadmiarze. Główną treścią patentu jest jednak wydzielenie produktów chlorowania z gazów reakcyjnych, gdzie znajdują się w wielkiem rozcieńczeniu. Szczególną trudność sprawia chlorek metylu ze swoim niskim punktem wrzenia

[1]) D. R. P. 395 550 (1921).
[2]) U. S. P. 1 422 838 (1920).
[3]) Istnieje patent B. S. Lacy U. S. P. 1 272 059 na otrzymywanie metanu z gazów ziemnych.
[4]) Ind. Eng. Chemistry **15**, 682 (1923).
[5]) D. R. P. 362 142 (1920).

(—24°C), który trzeba usunąć zupełnie z metanu, wracającego do pola reakcji, jeśli niema przejść tam w wyższe chlorometany. Najpierw więc wymywa się z gazów chlorowodór wodą, potem następuje wymywanie chlorku metylu zapomocą wyższych chlorometanów, które mają dużą zdolność rozpuszczania go; szczególnie chloroform i czworochlorek węgla nadaje się do tego celu. Wymywanie to odbywa się w sposób ciągły. Odkwaszone gazy przebiegają ku górze kolumną, przez którą spływa schłodzony do —20°C czworochlorek węgla. Górą uchodzi metan wolny od chlorku metylu. Czworochlorek węgla obarczony chlorkiem metylu idzie na drugą kolumnę, ustawioną nad kotłem, w którym wre czworochlorek węgla. Pary jego wznosząc się w kolumnie wypędzają chlorek metylu, który uchodzi przez deflegmator, gdzie traci wyższe chlorometany. Te zbierają się w płynie wymywającym, skąd się je oddziela przez destylację, a czworochlorek węgla ochłodzony wraca na pierwszą kolumnę. Ta metoda ważna jest także dla procesów chlorujących metan innemi sposobami. *Lech Suchowiak.*

(C. d. n.)

ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

Nowe zastosowanie węgla drzewnego. — Monopol zapałczany a chloran potasu. — O aktywność naszego bilansu handlowego.

Jak donosi prasa francuska, „Urząd Narodowy Badań i Wynalazków“ zajmuje się żywo sprawą przystosowania węgla drzewnego dla samochodów na gaz ubogi, który otrzymuje się przez zgazowanie węgla drzewnego. Badania wykazały zupełną możliwość zastosowania węgla drzewnego dla tych celów i zagadnieniem doniosłem stało się teraz rozwiązanie sprawy transportów węgla drzewnego. Francja rozważała to zwłaszcza pod wojskowym kątem widzenia na wypadek konieczności zachowania wewnątrz kraju całkowitej ilości rozporządzalnych zapasów paliwa. Drugim momentem sprawy jest otrzymanie węgla drzewnego w piecach specjalnych, których cechą najbardziej charakterystyczną jest wielka szybkość procesu. Obie strony zagadnienia doczekały się pomyślnego rozstrzygnięcia i nic już nie staje na przeszkodzie ku stosowaniu węgla drzewnego dla celów otrzymywania energji do napędu silników samochodowych.

Aczkolwiek Polska posiada dostateczne zapasy ropy naftowej, by nie szukać innego paliwa dla silników — poza benzyną, zaś nadprodukcja spirytusu w kraju naszym pozwoli wyzyskać go ewentualnie dla celów napędowych; to jednak rozwikłanie sprawy stosowania węgla drzewnego w tym samym zakresie posiada i dla nas duże znaczenie. Jak bowiem wskazuje kalkulacja francuska, w niektórych wypadkach używanie węgla drzewnego do napędu samochodowego może kształtować się taniej, niż użycie benzyny. Decydującem jest tu oczywiście co innego; mianowicie, świadomość posiadania jednego jeszcze źródła efektywnej energji, która wrazie potrzeby z łatwością stać się może kinetyczną.

W płaszczyźnie takiej postawiony przemysł suchej destylacji drzewa nabierać poczyna nowych cennych walorów. Przed niedawnym jeszcze czasem wydawać się mogło, że produkcja oparta na procesie destylacyjnym drzew liściastych chyli się ku upadkowi. Techniczna realizacja syntetycznych metod otrzymywania alkoholu metylowego z jednej strony,] obok dziewiczej wciąż jeszcze gleby wyodrębnienia i przerobu cennych związków chemicznych, tkwiących w smole drzewnej sprawiały, że na suchą destylację drzewa poczęto patrzać jak na proces chemiczny, kończący już powoli swe życie w produkcji. Rzecz prosta — nowy sposób spotrzebowania węgla drzewnego nie jest rewelacją, burzącą porządek świata w dziedzinie omawianej. Jednak wskazuje on i podkreśla silnie starą zresztą prawdę, że szczególniej zakresy twórczości przemysłowo-technicznej wciąż rozwijają się i że nie wielkie może nawet ulepszenia czy pomysły wytyczają nowe drogi i otwierają szerokie horyzonty przed dawnymi dziedzinami techniki.

Jak wiadomo, w Polsce pracują trzy zakłady, przerabiające chemicznie bogactwa leśne kraju. Są to fabryki w Hajnówce, Węgierskiej Górce i Wygodzie. Pierwsza z nich korzysta z wyrębu puszczy Białowieskiej, dwie pozostałe opierają się na drzewostanie Podkarpacia. Aktualne położenie rzeczonego przemysłu jest dziś specjalnie trudne nietylko z uwagi na ogólne trudności gospodarcze kraju, które w sposób deprymujący odbijają się na całym przemyśle polskim, lecz również ze względu na wskazane wyżej momenty utrudniające konkurencję z syntetycznym alkoholem metylowym. Przemysł ten istnieć jednak musi — choćby ze względu na formalinę, aceton i rozpuszczalniki. Dlatego też wskazanem będzie raz jeszcze podkreślić okoliczność, wielokrotnie już zresztą wysuwaną, a rozwiązującą w decydującej mierze sprawę przetrwania obecnego kryzrsu przemysłowego dla suchej destylacji drzewa.

Oto długoterminowe kredyty rządowe — w formie przekazywania fabryce drzewa do przerobu — nie podważą w żadnym stopniu równowagi budżetowej państwa ani podstaw złotego polskiegol zaś pozwolą przemysłowi na prowadzenie we właściwej skali produkcji fabrycznej.

Współdziałanie Rządu z przemysłem wszędzie tam, gdzie współpraca taka jest możliwa jest dziś zwłaszcza hasłem dnia. Podkreślać je należy dokładnie, gdyż, niestety, sfery rządowe nie są częstokroć powierzchownie choćby zorjentowane w zadaniach i potrzebach przemysłu polskiego. Że twierdzenie powyższe nie jest gołosłownem — świadczą fakty. Oto w końcu lipca r. b. nastąpiło w Ministerstwie Skarbu podpisanie umowy przedwstępnej o wydzierżawienie monopolu zapałczanego przez towarzystwo „International Math Corporation". Między innemi, Rząd robowiązał powyższe konsorcjum do wybudowania fabryki chloranu potasu, nic, zdawałoby się, nie wiedząc o istnieniu w kraju właściwych wytwórni.

Stanówisko podobne jest pod kątem widzenia życia przemysłowego Polski całkiem niezrozumiałe: wszak wytwórczość chloranu potasowego nietylko w kraju naszym istnieje i rozwija się pomyślnie, lecz nawet produkcja z łatwością przewyższyć może zapotrzebowanie. Czynna obecnie fabryka Tow. Akc. „Radocha" w Sosnowcu, która wytwarza ok. 70 ton chloranu potasu miesięcznie, posiada zdolność wytwórczą, sięgającą 100 ton miesięcznie.

Oddział chloranu potasu — obecnie nieczynny z powodu braku zbytu — istnieje również przy Sp. Akc. „Lignoza" na G. Śląsku.

Konsumcja krajowa chloranu potasu jest następująca:

Fabryki zapałek używają	40 ton miesięcznie	
Przemysł materjałów wybuchow. i kopalnie	20—30 „	„
łącznie	60—70 ton miesięcznie.	

Jeżeli wziąć pod uwagę, iż fabryki zapałek przy największym ruchu zużywają maksimum 50—60 to miesięcznie chloranu potasu, to stwierdzimy, że jedna fabryka „Radocha" jest w stanie zaspokoić zapotrzebowanie rynku i nawet wyprodukować jeszcze pewien nadmiar.

Gdyby nawet wybudowano kilka nowych fabryk zapałek i gdyby wskutek tego produkcja wzrosła znacznie (czego zresztą nie można przewidywać), to wytwórczość krajowa w krótkim czasie i przy stosunkowo nieznacznych inwestycjach mogłaby zastosować się do wymagań rynku, nie mówiąc już o możliwości uruchomienia produkcji chloranu potasu na G. Śląsku.

Potrzeba przeto budowy nowej fabryki chloranu potasu nie istnieje zupełnie i, nawet przeciwnie, wzniesienie nowych warsztatów pracy w powyższym zakresie byłoby raczej wielką szkodą dla gospodarstwa krajowego, gdyż odpowiednie kapitały możnaby zużyć dla innych, pożyteczniejszych celów.

Budowa nowej fabryki chloranu potasu spowodowałaby zwinięcie placówek już istniejących, gdyż największy odbiorca, — przemysł zapałczany — zaopatrywałby się w chloran potasu siłą rzeczy w fabryce, należącej do tego samego konsorcjum.

Należy raz jeszcze podkreślić, iż stanowisko Rządu jest tutaj niezrozumiałe i wprowadzenie w życie punktu umowy przedwstępnej o budowie fabryki chloranu potasu byłoby ze szkodą dla naszego przemysłu krajowego.

Jeśli już mowa o posunięciach rządowych w dziedzinie polityki gospodarczej, to zauważyć należy zasadniczą zmianę linji wytycznej w zakresie postanowień celnych. Zwracaliśmy uwagę na łamach „Przemysłu Chemicznego" na zmiany i korektywy, poczynione przez Rząd przeszło rok temu w opracowanej przy współudziale sfer gospodarczych projekcie zrewidowanej taryfy celnej z połowy r. 1924. Jak wiadomo, zasadniczą i przyznać trzeba, konsekwentnie przeprowadzoną tendencją czynników miarodajnych było podówczas zredukowanie wysokości stawek celnych — niejednokrotnie poniżej niezbędnego minimum. Chciano w ten sposób zmusić poniekąd producenta do obniżenia kosztów własnych i spowodować spadek cen na rynku wewnętrznym. Przewidywania jednak takie okazały się bardziej niż złudne. Cały szereg przemysłów zmuszony był do zawieszenia pracy w istniejących warsztatach, gdyż konkurencja zagraniczna nie pozwalała prowadzić skutecznej walki, zmierzającej ku uzdrowieniu naszych stosunków gospodarczych.

Polityka rządowa zbankrutowała najzupełniej, zaś zgóry płynące w roku ubiegłym nawoływania do importu towarów obcych ustąpiły teraz miejsca bądź całkowitym zakazom przywozu, bądź przynajmniej określaniu na drodze kontyngentu wysokości importu. Jak wiadomo, w znanych rozporządzeniach rządowych przewidziane są następujące artykuły chemiczne jako objęte reglamentacją: azotniak, mydła, klej i żelatyna, oleina, margaryna, koks, gumy i żywice, półfabrykaty i wyroby z gumy, ałun i siarczan glinu, sól glauberska, kwas solny, kwas octowy, spirytus drzewny, preparaty arsenobenzolowe, gliceryna oczyszczona, ultramaryna, atramenty, klisze fotograficzne niewyświetlone. Całkowity zakaz wwozu powyższych towarów dotyczy państw, które bądź nie zawarły

z Polską traktatu handlowego, bądź też traktują przy wwozie towary pochodzenia polskiego gorzej, niż jakiekolwiek inne. W chwili obecnej w położeniu takiem znajduje się wyłącznie Rzesza Niemiecka. W odniesieniu do pozostałych krajów przyznane będą w najbliższej przyszłości[1]) pewne kontyngenty wwozowe, które świadczyć mają o wielkości obrotu towarowego między Polską i innemi krajami. Zastrzec się tylko należy, by kontyngenty odzwierciadlały z jednej strony istotne potrzeby życia gospodarczego, z drugiej zaś odpowiadały choćby w pierwszem przybliżeniu doświadczeniom w tej dziedzinie z lat ubiegłych. W przeciwnym bowiem razie — to jest gdyby oznaczenie właściwych ilości dozwolonych do przywozu towarów odbyć się miało wyłącznie przy biurku, pod teoretycznym kątem widzenia — cała praca osiągnęłaby efekt nietylko niepożądany, lecz wręcz przeciwny początkowym zamierzeniom. Dopiero przyszłość oskaże, na którą z dróg powyższych wkroczy się przy normowaniu doniosłej tej dziedziny życia gospodarczego Polski.

Wprawdzie rozważania dotyczące przeszłości nie naprawią jej i nie zmienią ubiegłego porządku rzeczy, jednak nasuwa się tu uwaga, że gdyby sprawy gospodarcze ułożyły się były w omawianym zakresie w myśl dążeń sfer przemysłowych, to niewątpliwie zagadnienie reglamentacji przywozu — tak ciężkie dla normalnego życia kraju — nie zarysowałoby się w ostrej formie, a może nawet nie byłoby zgoła aktualne.

Niewątpliwie, każdy środek zmierzający do ograniczenia importu powitać należy z najwyższym uznaniem. Dużą rolę we właściwej akcji mają do odegrania konsumenci; oni wyłącznie niemal decydować będą o wyrównaniu naszego bilansu handlowego, gdy wysiłki zmierzające do podwyższenia eksportu nie tak prędko zapewne dadzą wynik efektywny. W zakresie przemysłu chemicznego wiele jest tu do zrobienia. Zwłaszcza wytwórczość chemiczno-farmaceutyczna daje na rynku wotwory, w zupełności zastępujące specyfiki pochodzenia obcego. Właściwa akcja, w powyższym kierunku podjęta, niewątpliwie osiągnąć może poważne rezultaty.

To też z uznaniem powitać trzeba artykuły prasy codziennej, wzywające ogół społeczeństwa do popierania krajowej wytwórczości chemicznej. Cytujemy za „Kurjerem Warszawskim" następujące uwagi, dotyczące owego zagadnienia: „Cały obszerny dział specyfików leczniczych, większa część preparatów żelaza, srebra, fosforu, częściowo arsenu, dział surowic, szczepionek i organo-preparatów, wreszcie wód mineralnych — z łatwością da się zastąpić preparatami polskimi. Przykładowo tylko wskazujemy, że sól marjenbadzka znajduje całkowity odpowiednik w soli morszyńskiej, woda emska w zupełności da się zastąpić przez szczawnicką i t. d.".

Nawoływania prasy czytanej powszechnie mają znaczenie bardzo duże. Propaganda w tym kierunku przynieść może błogosławione skutki dla zrównoważenia naszego bilansu handlowego.

[1]) W chwili pisania niniejszego artykułu właściwe kontyngenty nie były jeszcze opublikowane, zanim jednak okaże się on w druku, odpowiednie rozporządzenie zapewne będzie już znane.

Inż. T. Zamoyski.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy", Lwów.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.